

10/509,060

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international(43) Date de la publication internationale  
2 octobre 2003 (02.10.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 03/080710 A1(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
C08G 77/08(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR03/00888

(22) Date de dépôt international : 20 mars 2003 (20.03.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
02/03769 26 mars 2002 (26.03.2002) FR(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : RHO-  
DIA CHIMIE [FR/FR]; 26 Quai Alphonse Le Gallo,  
F-92100 BOULOGNE-BILLANCOURT (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : BOIS-  
SON, Fernande [FR/FR]; 155 rue Léon Blum, F-69100  
VILLEURBANNE (FR). GAMBUT, Lucile [FR/FR];  
16 rue des Tuiliers, F-69003 LYON (FR). MIGNANI,  
Gérard [FR/FR]; 2 avenue des Frères Lumière, F-69008  
LYON (FR).(74) Mandataires : CABINET PLASSERAUD etc.; 84 rue  
d'Amsterdam, F-75440 PARIS CEDEX 09 (FR).(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,  
SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,  
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet  
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet  
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,  
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,  
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

## Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR PREPARING FUNCTIONALISED POLYORGANOSILOXANE RESINS BY REDISTRIBUTION IN THE PRESENCE OF TRIFLIC ACID AND/OR AT LEAST OF ONE OF ITS DERIVATIVES AND NON-BASIC INERT FILLER

(54) Titre : PROCEDE DE PREPARATION DE RESINES POLYORGANOSILOXANE FONCTIONNALISEES PAR REDISTRIBUTION EN PRESENCE D'ACIDE TRIFLIQUE ET/OU D'AU MOINS L'UN DE SES DERIVES ET DE CHARGE INERTE NON BASIQUE

(57) Abstract: The invention concerns a method for preparing functionalised polyorganosiloxane resins (POS) and comprising units M: (R<sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>), Q: (SiO<sub>4/2</sub>) and M': (Y<sub>n</sub>R<sub>3-n</sub>SiO<sub>1/2</sub>) and optionally D: (R<sub>2</sub>SiO<sub>2/2</sub>) and/or D': (RYSiO<sub>2/2</sub>) and T: (RSiO<sub>3/2</sub>) and/or T': (YSiO<sub>3/2</sub>), wherein, in said units R = C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> alkyl or a C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub> aryl, and Y a functional group (for example, Si-H), by redistribution of POS resins, using POSf bearing functional groups M' and/or D' and/or in the presence of an acid catalyst such as triflic acid or one of its derivatives and a non-basic inert filler: carbon black, diatom earth, zeolite or acid or neutral oxide (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>, MgO, silica). The invention also concerns said catalytic system.(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de préparation de résines polyorganosiloxanes (POS) fonctionnalisées et comprenant des motifs M : (R<sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>), Q : (SiO<sub>4/2</sub>) et M' : (Y<sub>n</sub>R<sub>3-n</sub>SiO<sub>1/2</sub>) et éventuellement D: (R<sub>2</sub>SiO<sub>2/2</sub>) et/ou D' : (RYSiO<sub>2/2</sub>) et T : (RSiO<sub>3/2</sub>) et/ou T' : (YSiO<sub>3/2</sub>), avec, dans ces motifs R = alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> ou un aryle en C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>, et Y groupement fonctionnel (e.g. :Si-H), par redistribution de résines POS à l'aide de POSf porteurs de motifs fonctionnels M' et/ou D' et/ou en présence d'un catalyseur acide du type acide triflique ou l'un de ses dérivés et d'une charge inerte non-basique : noir de carbone, terre diatomée, zéolithe ou oxyde acide ou neutre (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>, MgO, silice). La présente invention concerne encore le système catalytique susvisé.

WO 03/080710 A1

**Procédé de préparation de résines polyorganosiloxane fonctionnalisées par redistribution en présence d'acide triflique et/ou d'au moins l'un de ses dérivés et de charge inerte non basique**

5 Le domaine de l'invention est celui de l'élaboration de résines silicone ou polyorganosiloxane, ci-après désignées par résines POS. Les résines POS plus spécialement visées sont celles comprenant des motifs siloxyles M :  $(R_3SiO_{1/2})$ , et éventuellement D :  $(R_2SiO_{2/2})$  et/ou T :  $(RSiO_{3/2})$ , lesdites résines étant par ailleurs fonctionnalisées, c'est-à-dire qu'elles comportent des motifs M' :  $(Y_aR_{3-a}SO_{1/2})$  et  
10 éventuellement D' :  $(RYSiO_{2/2})$  et/ou T' :  $(YSiO_{3/2})$  ; Y représentant dans ces formules un groupement fonctionnel, par exemple un hydrogène ou un vinyle, R un groupement hydrocarboné et a = 1 ou 2.

Ces résines silicones MQ fonctionnelles peuvent être liquides ou solides à température ambiante. Elles sont connues depuis fort longtemps et sont actuellement  
15 utilisées dans de nombreuses applications comme par exemple dans les vernis isolants électriques, les revêtements résistants à la chaleur, les matériaux d'encapsulation pour les composants semi-conducteurs, etc.

Les résines POS MQ fonctionnelles (MM'Q) dont l'obtention fait l'objet de la présente invention peuvent également comprendre des motifs siloxyles D et/ou T, voire  
20 des motifs siloxyles fonctionnalisés D' et/ou T'.

Les principales voies d'accès aux résines MQ fonctionnelles sont actuellement les processus de condensation/hydrolyse à partir de silicate de sodium ou de silicate d'alkyle. (US-B-2,676,182, US-B-2,814,601, US-B-2,857,356, US-B-4,707,531). Ces techniques ne  
25 sont pas dénuées d'inconvénients, notamment en termes de facilité de mise en oeuvre, de coût et de production d'effluents écotoxiques et/ou dangereux.

Il existe pourtant une alternative, a priori attractive, à ces techniques de condensation/hydrolyse, à savoir la redistribution d'huiles POS dans une résine POS comprenant des motifs MQ.

A titre d'illustration de cette voie de fonctionnalisation de résines de type MQ par  
30 redistribution, on peut citer l'US-B-4,774,310, l'US-B-5,494,979 ( $\approx$  EP-A-0 617 094) et l'US-B-5,510,430.

Le brevet l'US-B-4,774,310 décrit la préparation de résines fonctionnalisées Si-H par redistribution de tétraméthylidisiloxane ( $M'_2$ ) dans une résine MQ en solution dans un solvant organique, en présence d'acide triflique ou acide perfluoroalcanesulfonique  
35 (TFOH). Le milieu réactionnel est chauffé à une température comprise entre 50 et 100°C, puis le catalyseur acide triflique est neutralisé par  $NaHCO_3$ . Les résines MM'Q ainsi obtenues peuvent réagir avec des substances organiques ou organosiloxaniques porteuses d'une insaturation oléfinique (colonne 2 ligne 66 à colonne 3 ligne 3). Ce brevet fait

également une allusion vague et générale aux catalyseurs acides supportés (colonne 2 ligne 18).

Le brevet US-B-5,494,979 ( $\approx$  EP-A-0 617 094) divulgue la préparation de résines MQ fonctionnalisées par des radicaux acrylates, par redistribution d'huiles polydiorganosiloxanes porteuses de motifs D et de motifs D<sup>acrylate</sup> :  $M D^{\text{acrylate}}_x D_y M$ . Cette redistribution est effectuée à l'aide d'une solution xylénique de résine MQ commerciale, en utilisant comme catalyseur acide préféré l'acide triflique. Le POS  $M D^{\text{acrylate}}_x D_y M$  mis en œuvre est tel que décrit à l'exemple 2 du brevet allemand n°3810140. Cette préparation de résines MQ fonctionnalisées acrylate inclut également des étapes de neutralisation, par exemple à l'aide de carbonate de sodium, puis d'élimination des résidus solides par filtration.

Le brevet américain US-B-5,510,430 concerne la fonctionnalisation de résines de type MQ par toute une gamme de groupements fonctionnels, par exemple aryle, alkyle, vinyle, Si-H. Le procédé de fonctionnalisation mis en œuvre est basé sur la redistribution de disiloxanes et de chlorosilanes. Dans les exemples, est divulguée plus spécifiquement la redistribution de résines MQ de formule :  $[(CH_3)_3SiO_{1/2}]_{0,65} [SiO_{4/2}]_1$  en solution dans le toluène, par mise en présence avec du tétraméthylidisiloxane et un catalyseur acide qui peut être un chlorure de phosphonitrile, un phosphazène linéaire ou de l'acide triflique (exemple 6). Il s'agit donc d'une redistribution  $MQ + M'_2$  à la température de reflux du solvant, avec un arrêt de la réaction par mise en œuvre de méthanol entraînant une précipitation. Des étapes de filtration et de lavage sont ensuite mises en œuvre.

Il ressort de cette revue de l'art antérieur que la redistribution de résines MQ à l'aide d'oligo-organosiloxanes fonctionnels ou de polyorganosiloxanes fonctionnels, en présence d'acide triflique, ne fait pas référence à l'utilisation d'un quelconque co-catalyseur, et en tout état de cause ne mentionne absolument pas l'emploi d'une charge inerte telle que le noir de carbone en association avec de l'acide triflique.

Par ailleurs, il serait tout à fait souhaitable d'améliorer les procédés connus notamment en termes de rendements de fonctionnalisation et de taux de conversion des POS de fonctionnalisation mis en œuvre ( $M'_2$ ).

Dans ces circonstances, l'un des objectifs essentiels de la présente invention est de fournir un procédé perfectionné de fonctionnalisation de résines silicones comprenant des motifs siloxyles M et Q, par redistribution à l'aide de POS porteurs de motifs fonctionnels ou de motifs de fonctionnalisation ; ce procédé perfectionné devant procurer des améliorations en termes de facilité de mise en œuvre, d'augmentation significative du taux de fonctionnalisation de la résine redistribuée ainsi que du taux de conversion des réactifs POS fonctionnels, tout en maintenant le coût du procédé au niveau le plus bas possible.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un nouveau système catalytique acide, à base d'acide triflique ou dérivé, utile ou pour la fonctionnalisation de résines silicones comprenant des motifs M et Q, par redistribution, en mettant en oeuvre un réactif de redistribution constitué par un POS porteur de motifs fonctionnels ou de fonctionnalisation, ledit système catalytique étant doté de propriétés telles qu'il permet l'amélioration de la cinétique de redistribution ainsi que du rendement et du taux de transformation de la réaction, et ce sans induire de complications sur le plan méthodologique ni d'alourdissement rédhibitoire du coût.

Un autre objectif essentiel de l'invention est perfectionner significativement la catalyse, homogène ou hétérogène, des réactions de fonctionnalisation de résines comprenant des motifs siloxyles M et Q par redistribution, au moyen de POS porteurs de motifs fonctionnels ou de fonctionnalisation. Le perfectionnement visé doit se traduire sur le plan de la maîtrise, de la fiabilité et de la productivité des procédés industriels correspondants.

Un autre objectif visé au travers de l'amélioration du système catalytique, est de parfaire la qualité des résines MQ fonctionnalisées obtenues, tout en optimisant la sécurité et en minimisant l'impact écotoxique des procédés industriels considérés.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un procédé de fonctionnalisation de résines silicones MQ par redistribution, dans lequel le rendement d'incorporation du POS de fonctionnalisation ( $M'_2$ ) soit significativement augmenté par rapport à ceux obtenus par les procédés connus.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un procédé de fonctionnalisation de résines silicones MQ par redistribution à l'aide de POS de fonctionnalisation lequel procédé offrant la possibilité de contrôler le taux de fonctionnalités introduites ainsi que la localisation de ces fonctions sur la résine.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de proposer un procédé de fonctionnalisation de résines silicones de type MQ par redistribution, ce procédé étant susceptible d'être appliqué à une large variété de fonctions chimiques, de façon à pouvoir produire une grande variété de résines MQ fonctionnelles adaptées à de multiples applications, à partir d'une matière première constituée par un cœur de résine en périphérie duquel sont mises en place des fonctions chimiques choisies.

Ces objectifs, parmi d'autres, sont atteints par la présente invention qui concerne tout d'abord un procédé de préparation de résines polyorganosiloxanes (POS) fonctionnalisées et comprenant des motifs M :  $(R_3SiO_{1/2})$ , Q :  $(SiO_{4/2})$  et M' :  $(Y_aR_{3-a}SiO_{1/2})$  et éventuellement D :  $(R_2SiO_{2/2})$  et/ou D' :  $(RYSiO_{2/2})$  et T :  $(RSiO_{3/2})$  et/ou T' :  $(YSiO_{3/2})$ ,

avec, dans ces motifs :

- les radicaux R identiques ou différents entre eux et représentant un alkyle en  $C_1$ - $C_{10}$  ou un aryle en  $C_8$ - $C_{12}$ ,

- les radicaux Y étant identiques ou différents entre eux et représentant un groupement fonctionnel Y,
- par redistribution de résines POS à l'aide de POSf porteurs de motifs fonctionnels M' et/ou D' et/ou T', tels que définis ci-dessus, en présence d'un catalyseur acide,
- 5 ledit procédé étant caractérisé :
- ♦ en ce que l'on met en œuvre au moins un catalyseur de formule suivante (I) :



dans laquelle :

- 10  $\Delta$  m est un entier supérieur ou égal à 1 ;
- $\Delta$  n est un entier égal à 1 ou 2 et A représente OH, NH<sub>2</sub> ou NH ou CH<sub>2</sub> avec :
- (i) n = 1 et A = OH ou
  - (ii) n = 1 et A = NH<sub>2</sub> ou NHR avec R radical de type SO<sub>2</sub>-Z avec Z groupement
- 15 autre que C<sub>m</sub>F<sub>2m+1</sub>
- (iii) n = 2 et A = NH ;
- il faut que le catalyseur acide soit liquide dans les conditions d'utilisation. De plus, on peut être guidé dans le choix du catalyseur par l'échelle d'acidité en phase gazeuse décrit par I.KOPPEL *et Coll.*, J.Am.Chem.Soc., 116 (1994) 3047. Ainsi, il faut utiliser des acides dont l'acidité mesurée en phase gaz soit
- 20 supérieure à celle de l'acide sulfurique, donc en terme de  $\Delta G < 302$  Kcal/mole. Par exemple le (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH  $\Delta G = 292$  Kcal/mole, (C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH  $\Delta G = 284$  Kcal/mole ;
- ♦ et en ce que ce catalyseur est en présence d'une charge inerte non basique.

- 25 Par "non basique", on entend plus précisément et par exemple au sens de la présente invention, une charge inerte inapte à réagir avec le catalyseur acide, pour le neutraliser et le rendre "catalytiquement" moins actif voire inactif.

Il apparaît donc que l'un des moyens constitutifs essentiels de l'invention tient au système catalytique formé par une combinaison d'acide triflique ou de l'un de ses dérivés,

30 avec une charge (ou support inerte) non basique.

De préférence, la charge inerte non basique est choisie dans le groupe de produits comprenant : le noir de carbone, un oxyde acide ou neutre, et leurs mélanges.

Plus préférentiellement encore, l'oxyde acide ou neutre est sélectionné dans le

35 groupe comprenant : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>, MgO, zéolithes neutres ou acides, silice et leurs mélanges.

La mise en oeuvre de ce système catalytique permet d'obtenir des rendements d'incorporation en POS porteurs de motifs fonctionnels (par exemple  $M'_2$ ) supérieurs à 50% de préférence 60% et plus préférentiellement encore 70%, à comparer avec des rendements obtenus dans les procédés selon l'art antérieur plafonnant à 30%.

5 Les performances obtenues grâce à cette combinaison acide triflique ou dérivé/charge inerte non basique sont tout à fait surprenantes et inattendues, non seulement en termes de rendement d'incorporation de POSf, mais aussi en ce qui concerne le taux de fonctionnalisation, c'est-à-dire le taux de motifs Si- fonctions de la résine MQ. Ce taux est en effet supérieur à 2,5% en poids, de préférence supérieur à 3% au terme de la  
10 redistribution.

Par ailleurs, les spécifications de coût réduit, de facilité de mise en oeuvre, de sécurité et d'écotoxicité limitée, voire nulle, sont largement satisfaites par le procédé selon l'invention.

Le système catalytique selon l'invention est également remarquable en termes de  
15 cinétique.

De plus, la redistribution peut être aisément stoppée par la neutralisation du catalyseur acide à l'aide d'une base (par exemple  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ) et/ou par désactivation par la chaleur et/ou par adsorption (noir de carbone, terre diatomée...).

La neutralisation est d'autant plus facile que l'acidité résiduelle est ici nettement inférieure  
20 par rapport à celle obtenue après catalyse traditionnelle de redistribution. En outre, la neutralisation a ceci d'avantageux que le milieu réactionnel final n'est pas agressif vis à vis des résines silicones MQ fonctionnalisées. La stabilité de ces dernières à la température et au stockage en est que meilleure.

Toujours sur cet aspect stabilité de la résine redistribuée, il peut être également  
25 signalé que dans la mesure où le système catalytique est présent à l'état de traces dans le milieu réactionnel, il est non dégradant vis-à-vis des produits mis en oeuvre et/ou des produits obtenus en fin de redistribution.

Ce procédé permet également de contrôler le taux de fonctionnalisation de la résine MQ, voire même la localisation de ses fonctions sur la résine. Ainsi, à partir d'un cœur de  
30 résine MQ, qui constitue une commodité, il est possible de construire autour de ce cœur une structure périphérique fonctionnelle, en modelant à façon la morphologie et le volume hydrodynamique de la résine. Par exemple, il est envisageable de réaliser sur le cœur une chevelure faite de segments POS de type (D)<sub>x</sub>.

Les fonctions susceptibles d'être incorporées dans la résine sont par exemple de type  
35 Si-H, Si-Vi, Si-phényle, Si-alkyl, Si-alcényle, Si-alcyne, Si-halogénure d'alkyle, Si-alkyl-époxyde, Si-alkyl-polyéther, Si-carbinol, Si-alkyl-ammonium, Si-alkyl-Acide carboxylique, Si-alkyl-thiol. On peut ainsi espérer pouvoir fournir des résines fonctionnelles adaptées à une multitude d'applications.

En fait, on peut envisager de décliner un arbre produit à partir d'une résine de base MQ industrielle.

Ainsi, les fonctions apportées par le POSf sont telles que Y est avantageusement choisi dans le groupe comprenant :

- 5           • l'hydrogène
- un alcényle
- un alcynyle
- un aryle (de préférence un phényle)
- un (alkyl)époxy
- 10          • un éther ou un polyéther
- un acide carboxylique
- un amide
- une amine
- un halogénure
- 15          • un alcool
- un thiol ou tout autre dérivé soufré.

Conformément à l'invention, les résines MQ de départ peuvent être soit non fonctionnalisées, soit déjà fonctionnalisées.

20          Concernant les résines MQ non fonctionnalisées, il s'agit de produits commerciaux, par exemple de formule  $(M_xQ_y)_z$  avec x compris entre 0,5 et 1 et y compris entre 0 et 1.

Les résines MQ déjà fonctionnalisées sont notamment celles obtenues par le procédé conforme à la présente invention à partir de résines MQ de départ non fonctionnalisées ou par le procédé de synthèse à partir de silicate de sodium décrit dans le brevet  
25 US-2,676,182.

Avantageusement, la résine MQ de départ se présente sous forme de solution dans un solvant organique tel que par exemple le xylène ou le toluène ou en solution dans l'huile POSf de fonctionnalisation.

30          Concernant la charge inerte non basique, il s'agit d'une poudre fine, c'est-à-dire dont la granulométrie est telle que les grains sont entre 0,001 et 300  $\mu\text{m}$ .

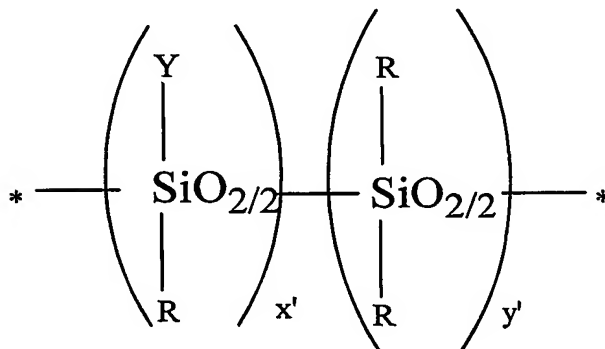
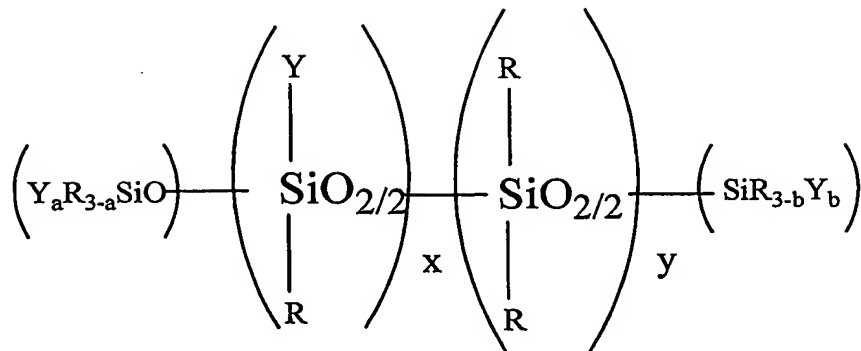
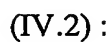
Il s'agit par exemple de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ , zéolithe, silice, terre diatomée, noir de carbone (ce dernier étant préféré) se présentant sous la forme de poudre, de granulé ou tout autre forme moulée. En pratique, la poudre de noir de carbone est dispersée dans  
35 l'huile POSf de fonctionnalisation.

S'agissant précisément de ces POSf porteurs de motifs fonctionnels M' et/ou D' et/ou T', utiles pour la redistribution, on préférera mettre en oeuvre ceux de formule (IV.1) ou (IV.2) suivantes :



ou

5



10

dans lesquelles :

- Y, R tels que définis ci-dessus,
- a, b = 0 à 2,
- $0 \leq x \leq 200$ , de préférence  $0 \leq x \leq 50$ ,
- 15 -  $0 \leq y \leq 200$ , de préférence  $0 \leq y \leq 50$ ,
- avec la condition selon laquelle si  $x + y = 0$  alors a et/ou b  $\neq 0$ ,
- $1 \leq x' \leq 10$ , de préférence  $1 \leq x' \leq 8$ ,
- $0 \leq y' \leq 10$ , de préférence  $0 \leq y' \leq 3$ ,
- $3 \leq x' + y' \leq 10$ , de préférence  $x' + y' = 3, 4$  ou 5.

20

Les POSf de formules (IV.1), (IV.2), (IV.3) correspondent respectivement à des disiloxanes, des polyorganosiloxanes linéaires et des oligoorganosiloxanes cycliques.



Ces POSf sont par exemple  $M_2$ ,  $M_2^{Vi}$ ,  $MD_xM$ ,  $MD_xD'_yM$ ,  $M'D_xD'_yM'$ ,  $MD_xD^{Vi}_yM$ ,  $M^{Vi}D_xD^{Vi}_yM^{Vi}$ ,  $M'D_xM'$ ,  $M^{Vi}D_xM^{Vi}$ .

Il est à noter concernant le catalyseur acide de formule (I) (i) (ii) ou (iii) que la chaîne fluorée  $C_mF_{2m+1}$  peut être allongée de manière à augmenter l'acidité du catalyseur, et subséquemment son efficacité.

En pratique, les catalyseurs acides peuvent être, par exemple :

- (i)  $n = 1$  et  $A = OH$
- (ii)  $n = 1$  et  $A = NH_2$  ou  $NHR$  avec  $R$  radical de type  $SO_2-Z$  avec  $Z$  groupement autre que  $C_mF_{2m+1}$
- (iii)  $n = 2$  et  $A = NH$ .

Dans le mode préféré de mise en oeuvre du procédé selon l'invention, le catalyseur est l'acide triflique de formule (I) (i) avec  $m = 1$  et/ou l'acide trifluorométhane-sulfonimide de formule (I) (iii) avec  $m = 1$ .

Sur le plan quantitatif, il peut être précisé que la concentration en catalyseur acide (I) est avantageusement comprise entre 1 ppm et 2% par rapport à la résine de départ. Par ailleurs, le rapport massique catalyseur (I)/support inerte (de préférence le noir de carbone) est de préférence compris entre 0,1 et 10, de préférence est de l'ordre de 1.

Conformément à l'invention et selon un mode préféré de mise en oeuvre, la charge inerte non basique n'est pas liée au catalyseur acide (I) (acide triflique ou dérivés). Ils cohabitent séparément l'un et l'autre dans le milieu réactionnel.

La catalyse peut être homogène ou hétérogène.

Elle est de préférence homogène, le catalyseur étant dans ce cas dissous dans le milieu réactionnel.

Selon une première variante de catalyse hétérogène, la charge inerte non basique peut être un support inerte sur lequel le catalyseur est, au moins en partie, absorbé ou est destiné à être, au moins en partie, absorbé.

Selon une deuxième variante de catalyse hétérogène, le catalyseur est, au moins en partie, absorbé sur un support inerte différent de la charge inerte non basique, cette dernière étant par ailleurs présente dans le milieu réactionnel. Il faut que le catalyseur acide soit liquide dans les conditions d'utilisation. Mais il peut être solide à 25°C et soit fondu à la température de la réaction.

La troisième variante de catalyse hétérogène correspond à une combinaison de la première et de la deuxième variante.

Le procédé selon l'invention peut être défini par d'autres caractéristiques méthodologiques, et en particulier en ce qu'il comprend les étapes essentielles suivantes :

- 1- mise en présence de la résine POS de départ, du POSf porteur de motifs fonctionnels, du catalyseur acide (I) et de la charge inerte non basique ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ , silice, terre diatomée, zéolithe, noir de carbone ce dernier étant préféré), dans un solvant organique ;
- 5 2- mise en réaction de préférence à une température  $\theta_r$  supérieure ou égale à la température ambiante et inférieure ou égale à la température d'ébullition du solvant, et plus préférentiellement encore comprise entre  $50^\circ\text{C}$  et  $100^\circ\text{C}$  ;
- 3- éventuellement arrêt de la réaction par ajout d'un neutralisant du catalyseur acide (I) ;
- 10 4- élimination de la charge inerte (avantageusement le noir de carbone) du milieu réactionnel, de préférence par filtration.

Avantageusement, comme cela a déjà été précisé ci-dessus, le solvant organique, de préférence le xylène, toluène, white spirit est apporté dans le milieu réactionnel par le biais d'une solution de résine POS de départ (MQ) dans ledit solvant. Il est également possible  
15 de travailler dans un excès d'huile silicone fonctionnalisée.

Selon une autre modalité avantageuse, la charge inerte non basique, de préférence le noir de carbone, se présente sous forme de poudre dispersée dans le POSf porteur de motifs fonctionnels.

20 Le procédé de fonctionnalisation par redistribution selon l'invention permet notamment de greffer des motifs Si-H et/ou Si-alcényle (de préférence vinyle), sur des résines MQ. Etant donné que ces fonctions H ou alcényle sont des fonctions réactives, parmi d'autres, il est envisageable, conformément à l'invention, de procéder à une deuxième fonctionnalisation selon un mécanisme d'hydrosilylation, de façon à fixer de  
25 manière covalente sur la résine MQ déjà fonctionnalisée, un deuxième segment fonctionnel.

Cela correspond au cas de figure dans lequel Y représente H ou alcényle dans les motifs fonctionnels M' et/ou D' et/ou T', du POSf. Dans cette variante, on procède, après la redistribution, au greffage d'autres radicaux de fonctionnalisation  $\text{Y}_1$  porteurs d'au moins  
30 une insaturation (de préférence éthylénique) ou d'au moins un motif Si-H, respectivement sur les motifs  $\equiv\text{Si-H}$  ou  $\equiv\text{Si-alcényle}$  de la résine redistribuée.

Sur le plan méthodologique, on peut préciser également qu'il est préférable pour que la redistribution se déroule correctement, que l'atmosphère réactionnelle soit exempte  
35 d'humidité. Ainsi, on travaille avantageusement sous atmosphère de gaz neutre par exemple l'argon ou l'azote.

La pression réactionnelle est avantageusement normale et la température réactionnelle peut aller de la température ambiante (25°C par exemple) à une température de 150°C ou davantage.

5 L'arrêt de la redistribution est obtenu par une désactivation du catalyseur. Dès lors qu'il s'agit d'un catalyseur acide, en l'occurrence l'acide triflique ou ses dérivés, la désactivation peut s'opérer à l'aide d'un neutralisant basique, comme par exemple carbonate de sodium  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ou le bicarbonate de sodium  $\text{NaHCO}_3$ .

10 La neutralisation est d'autant plus nécessaire lorsqu'il s'agit d'une catalyse homogène puisque dans un tel cas de figure, contrairement à la catalyse hétérogène, on n'élimine pas le catalyseur en fin de réaction.

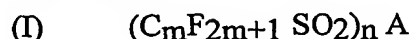
15 Selon une variante du procédé conforme à l'invention, on soumet la résine redistribuée et fonctionnalisée obtenue à au moins une autre redistribution/fonctionnalisation, à l'aide de POS porteurs de motifs fonctionnels.

L'invention concerne également un système catalytique utile pour la préparation de résines polyorganosiloxanes (POS) fonctionnalisées et comprenant des motifs M: ( $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$ ), Q : ( $\text{SiO}_{4/2}$ ) et M' : ( $\text{Y}_a\text{R}_{3-a}\text{SiO}_{1/2}$ ) et éventuellement D: ( $\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}$ ) et/ou D' : ( $\text{RYSiO}_{2/2}$ ) et/ou T : ( $\text{RSiO}_{3/2}$ ) et/ou T' : ( $\text{YSiO}_{3/2}$ ) avec, dans ces motifs :

- 20 - les radicaux R identiques ou différents entre eux et représentant un alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$  ou un aryle en  $\text{C}_8\text{-C}_{12}$  ;
- les radicaux Y étant identiques ou différents entre eux et représentant un groupement fonctionnel Y, de préférence choisi dans le groupe comprenant :
- l'hydrogène
  - 25 • un alcényle
  - un alcynyle
  - un aryle (de préférence un phényle)
  - un (alkyl)époxy
  - un éther ou un polyéther
  - 30 • un acide carboxylique
  - un amide
  - une amine
  - un halogénure
  - un alcool
  - 35 • un thiol ou tout autre dérivé soufré

par redistribution de résines POS à l'aide de POS porteurs de motifs fonctionnels M' et/ou D' et/ou T' tels que définis ci-dessus, caractérisé en ce qu'il comprend :

-A- au moins un catalyseur de formule (I) suivante :



dans laquelle :

$\Delta$  m est un entier supérieur ou égal à 1 ;

5  $\Delta$  n est un entier égal à 1 ou 2 et A représente OH, NH<sub>2</sub> ou NH avec:

(i) n = 1 et A = OH

(ii) n = 1 et A = NH<sub>2</sub> ou NHR avec R radical de type SO<sub>2</sub>-Z avec Z groupement autre que C<sub>m</sub>F<sub>2m+1</sub>

(iii) n = 2 et A = NH ;

10 -B- et au moins une charge inerte non basique, de préférence choisie dans le groupe de produits comprenant : le noir de carbone, un oxyde acide ou neutre (de préférence sélectionné dans le groupe comprenant : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>, MgO, zéolithe, silice, terre diatomée, noir de carbone et leurs mélanges) et leurs mélanges.

15 Ce système catalytique est nettement plus performant que les catalyseurs classiques de redistribution de résines silicones MQ utilisant seulement TFOH ou TFSI. En termes de cinétique, de conversion, de rendement, il permet d'obtenir des résines MQ fonctionnalisées de qualité, dont la fonctionnalité est contrôlée et adaptée à l'application visée. Ces performances sont d'autant plus intéressantes qu'elles sont obtenues sans  
20 sacrifier aux impératifs de coût, de sécurité, de non écotoxicité et de facilité de mise en oeuvre.

Les exemples qui suivent permettront de mieux appréhender le procédé et le catalyseur selon l'invention, en faisant ressortir tous leurs avantages et les variantes possibles de mises en oeuvre.

25

## EXEMPLES

### I - Exemple Comparatif – catalyseur Tonsil :

30 Dans un réacteur de 1 litre sous azote, sont introduits 500 g d'une solution xylénique contenant 300 g de résine (M<sub>x</sub>Q<sub>y</sub>)<sub>z</sub> (structure déterminée par RMN <sup>29</sup>Si : (M<sub>0.88</sub>M'<sub>0.06</sub>D\*<sub>0.05</sub>Q<sub>1</sub>\*)<sub>z</sub>- M/Q = 0,9). 30g de M'<sub>2</sub> (1,49 mole SiH/Kg de résine) sont ajoutés et 2,7 g de Tonsil. Le mélange est porté à 70°C et chauffé à cette température pendant 7h. Après refroidissement à température ambiante, la masse réactionnelle est  
35 filtrée sur carton plus filtre PTFE 0,45µm pour éliminer le tonsil. Durant l'essai, plusieurs prélèvements sont réalisés et permettent de suivre le taux de SiH fixés sur la résine ainsi que la nature et les proportions relatives des légers dans le milieu réactionnel en fonction du temps de réaction.

TABLEAU 1

Temps de réaction	0h	1h	3h	6h	7h
Taux de SiH sur la résine (quantification par IR)	0%	0.8%	1.2%	1.47%	1.39%
Conversion de M' <sub>2</sub> (quantification par CPG)	0%	52%	74%	78%	82%

Structure finale de la résine (RMN <sup>29</sup>Si) : (M<sub>0.82</sub>M'<sub>0.08</sub>D\*<sub>0.05</sub>Q\*)<sub>z</sub>

- 5 Rendement final d'incorporation des SiH : 32 %.

## II - Exemple Comparatif – catalyseur H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+noir :

Les conditions opératoires sont les mêmes que celles décrites dans l'exemple I.

- 10 Charges : 491,26 g de solution xylénique soit 304,6g de résine  
 30,1 g de M'<sub>2</sub> soit 1,44 mole /Kg de résine  
 0,44 g de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
 0,60 g de noir 4S

Durée de la réaction : 7h

- 15 Suivi de la réaction :

TABLEAU 2

Temps de réaction	0h	1h	3h	6h	7h
Taux de SiH sur la résine (quantification par IR)	0%	0,38%	0,73%	0,89	1,00%
Conversion de M' <sub>2</sub> (%) (quantification par CPG)	0%	33%	58,5%	68%	70%

Structure finale de la résine (RMN <sup>29</sup>Si) : M<sub>0.79</sub>M'<sub>0.03</sub>D\*<sub>0.06</sub>Q\*

- 20 Rendement final d'incorporation des SiH : 25 %

## III - Exemple– catalyseur CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H :

- 25 Les conditions opératoires sont les mêmes que celles décrites dans l'exemple I.

Charges : 500,0 g de solution xylénique, soit 300g de résine

30,0 g de M'<sub>2</sub> soit 1,47 mole /Kg

1,31 g de CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H

Durée de la réaction : 7h

Suivi de la réaction :

TABLEAU 3

Temps de réaction	0h	1h	3h	6h	7h
Taux de SiH sur la résine (quantification par dosage KOH)	0%	2,79%	3,17%	3,08%	3,28% 3,37%(IR)
Conversion de M'2 (%) (quantification par CPG)	0%	94.5%	97%	97%	97%

5

Structure finale de la résine (RMN  $^{29}\text{Si}$ ) :  $(\text{M}_{0.72}\text{M}'_{0.11}\text{D}^{*0.04}\text{Q}^{*})_z$

Rendement final d'incorporation des SiH : 75%

#### 10 IV - Exemple- catalyseur $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ +noir 4S :

Les conditions opératoires sont les mêmes que celles décrites dans l'exemple I.

Charges : 490,8 g de solution xylénique soit 304,3g de résine

30,1 g de  $\text{M}'_2$  soit 1,49 mole /Kg

15 1,28 g de  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$

1,83 g de noir 4S

Durée de la réaction : 7h

Suivi de la réaction :

TABLEAU 4

20

Temps de réaction	0h	1h	3h	6h	7h
Taux de SiH sur la résine (quantification par dosage KOH)	0%	1,79%	3,05%	3,14%	3,18% 3,05% (IR)
Conversion de M'2 (%) (quantification par CPG)	0%	81%	96%	97%	97%

Structure finale de la résine (RMN  $^{29}\text{Si}$ ) :  $(\text{M}_{0.72}\text{M}'_{0.14}\text{D}^{*0.05}\text{Q}^{*})_z$

Rendement final d'incorporation des SiH : 73%

25

#### V - Essai comparatif – catalyseur Tonsil :

Dans un réacteur de 3 litres sous azote, on introduit 500g d'une solution xylénique contenant 300g de résine  $(\text{M}_x\text{Q}_y)_z$  (analyses RMN :  $\text{M}_{0.9}\text{D}_{0.02}\text{Q}_1$  avec  $\text{M}/\text{Q} = 0,9$

(molaire)). On porte cette solution à 70°C et on rajoute 30g (1,49 mole SiH/Kg de résine) de M'<sub>2</sub> et 2g de Tonsil. On laisse réagir 7h à 70°C. On refroidit la masse réactionnelle et on filtre sur carton + filtre PTFE 0,45 µm pour éliminer le Tonsil. Durant cet essai on effectue un certain de prélèvements qui permettent de suivre le taux de motifs SiH en

5 fonction du temps :

T=0 : 0%, T=1h : 0,8%, T=3h : 1,2%, T=7h : 1,47%, ou 1,39% ( IR ) soit 0,48 mole SiH / Kg de résine.

Le rendement d'incorporation des motifs SiH est de 32%. Les analyses RMN montrent que la structure de la résine finale est : (M<sub>0,8</sub>M'<sub>0,07</sub>D\*<sub>0,04</sub>Q<sub>1</sub>)<sub>z</sub>.

10

#### VI - Essai catalyse H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Noir :

Même conditions opératoires que pour l'exemple I :

- 15
- 500g de solution xylénique contenant 300g de résine (M<sub>x</sub>Q<sub>y</sub>)<sub>z</sub>
  - 30g de M'<sub>2</sub> soit 1,49 mole de SiH / Kg de résine
  - 1,09g de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
  - 1,39g de Noir 2S

- 20
- ⇒ Durée de réaction : 8h → Dosage IR SiH : 1,24% soit 0,43 mole SiH / Kg de résine
  - ⇒ Rendement d'incorporation SiH : 29%
  - ⇒ Structure résine finale : (M<sub>0,8</sub>M'<sub>0,05</sub>D\*<sub>0,08</sub>Q<sub>1</sub>)<sub>z</sub>

#### 25 VII - Essai catalyse CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H :

Même conditions opératoires que pour exemple I :

- 30
- 642,1g de solution xylénique contenant 400g de résine (M<sub>x</sub>Q<sub>y</sub>)<sub>z</sub>
  - 47,21g de M'<sup>vi</sup><sub>2</sub> soit 1,27 mole de Si-vinyl / Kg de résine
  - 2,45 g de noir de carbone
  - 1,71g de de CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H

- 35
- ⇒ Durée de réaction : 8h10 → Dosage IR 1,1 mole Sivinyl / Kg de résine
  - ⇒ Rendement d'incorporation SiH : 87%
  - ⇒ Structure résine finale : (M<sub>0,76</sub>M'<sup>vi</sup><sub>0,11</sub>D\*<sub>0,03</sub>Q<sub>1</sub>)<sub>z</sub>

## REVENDICATIONS

-1- Procédé de préparation de résines polyorganosiloxanes (POS) fonctionnalisées et comprenant des motifs M : ( $R_3SiO_{1/2}$ ), Q : ( $SiO_{4/2}$ ) et M' : ( $Y_aR_{3-a}SiO_{1/2}$ ) et éventuellement  
 5 D: ( $R_2SiO_{2/2}$ ) et/ou D' : ( $RYSiO_{2/2}$ ) et T : ( $RSiO_{3/2}$ ) et/ou T' : ( $YSiO_{3/2}$ ),  
 avec, dans ces motifs :

- les radicaux R identiques ou différents entre eux et représentant un alkyle en  $C_1-C_{10}$  ou un aryle en  $C_8-C_{12}$ ,
- les radicaux Y étant identiques ou différents entre eux et représentant un  
 10 groupement fonctionnel Y,

par redistribution de résines POS à l'aide de POSf porteurs de motifs fonctionnels M' et/ou D' et/ou T', tels que définis ci-dessus, en présence d'un catalyseur acide, ledit procédé étant caractérisé :

- ♦ en ce que l'on met en œuvre au moins un catalyseur de formule suivante (I) :

15



dans laquelle :

- Δ m est un entier supérieur ou égal à 1 ;
- Δ n est un entier égal à 1 ou 2 et A représente OH,  $NH_2$ , NH ou  $CH_2$  avec:  
 20 (i) n = 1 et A = OH  
 (ii) n = 1 et A =  $NH_2$  ou NHR avec R radical de type  $SO_2-Z$  avec Z groupement  
 autre que  $C_mF_{2m+1}$   
 (iii) n = 2 et A = NH ;
- ♦ et en ce que ce catalyseur est en présence d'une charge inerte non basique.

25

-2- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la charge inerte non basique est choisie dans le groupe de produits comprenant : le noir de carbone, une terre diatomée, un oxyde acide ou neutre, et leurs mélanges.

30

-3- Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'oxyde acide ou neutre est sélectionné dans le groupe comprenant :  $Al_2O_3$ ,  $Na_2O$ ,  $TiO_2$ , MgO, silice, zéolithe et leurs mélanges.

35

-4- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que Y est choisi dans le groupe comprenant :

- l'hydrogène
- un alcényle
- un alcynyle



- un aryle (de préférence un phényle)
- un (alkyl)époxy
- un éther ou un polyéther
- un acide carboxylique
- un amide
- une amine
- un halogénure
- un alcool
- un thiol ou tout autre dérivé soufré.

5

10

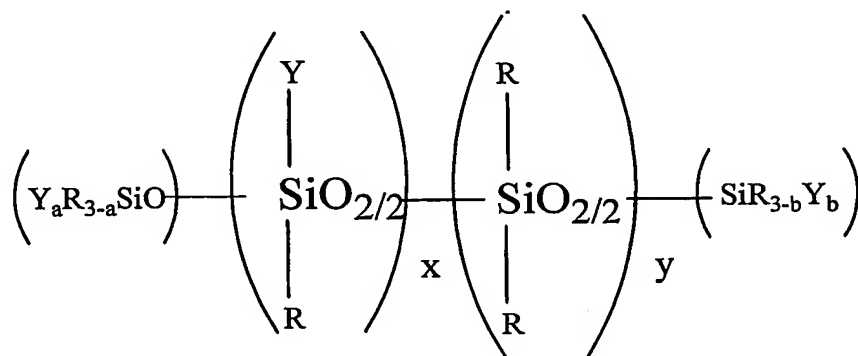
-5- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que les POSf porteurs de motifs fonctionnels M' et/ou D' et/ou T', utiles pour la redistribution sont ceux de formules (IV.1), (IV.2) ou (IV.3) suivantes :

15



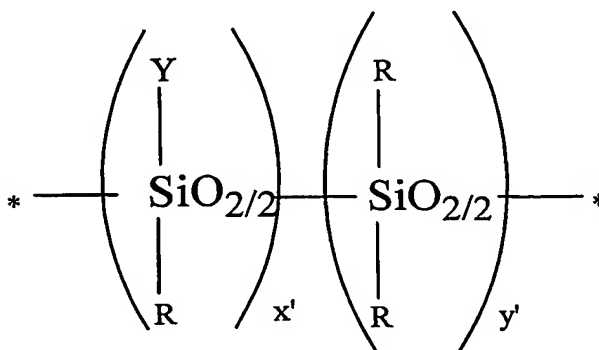
ou

(IV.2) :



20

(IV.3)



dans lesquelles :

- Y, R tels que définis ci-dessus,
- a, b = 0 à 2,
- $0 \leq x \leq 200$ , de préférence  $0 \leq x \leq 50$ ,
- 5 -  $0 \leq y \leq 200$ , de préférence  $0 \leq y \leq 50$ ,
- avec la condition selon laquelle si  $x + y = 0$  alors a et/ou b  $\neq 0$ ,
- $1 \leq x' \leq 10$ , de préférence  $1 \leq x' \leq 8$ ,
- $0 \leq y' \leq 10$ , de préférence  $0 \leq y' \leq 3$ ,
- $3 \leq x' + y' \leq 10$ , de préférence  $x' + y' = 3, 4$  ou 5.

10

-6- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le catalyseur est l'acide triflique (TFOH) de formule (I) (i) avec  $m = 1$  et/ou l'acide trifluorométhane sulfonamide (TFSI) de formule (I) (iii) avec  $m = 1$ .

15

-7- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la concentration en catalyseur acide (I) est comprise entre 1 ppm et 2% en poids par rapport à la résine de départ et en ce que le rapport massique catalyseur (I) / charge inerte (de préférence noir de carbone) est compris entre 0,1 et 10, de préférence est de l'ordre de 1.

20

-8- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes essentielles suivantes :

- 1- mise en présence de la résine POS de départ, du POSf porteur de motifs fonctionnels, du catalyseur acide (I) et de la charge inerte non basique, de préférence à base de noir de carbone, dans un solvant organique ;
- 25 -2- mise en réaction de préférence à une température  $\theta_r$  supérieure ou égale à la température ambiante et inférieure ou égale à la température d'ébullition du solvant, et plus préférentiellement encore comprise entre 50°C et 100°C ;
- 3- éventuellement arrêt de la réaction par ajout d'un neutralisant du catalyseur acide (I) ;
- 30 -4- élimination de la charge inerte (avantageusement le noir de carbone) du milieu réactionnel, de préférence par filtration.

35

-9- Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le solvant organique, de préférence le xylène ou le toluène, est apporté dans le milieu réactionnel par le biais d'une solution de résine POS de départ dans ledit solvant, et en ce que la charge inerte non basique, de préférence le noir de carbone, se présente sous forme de poudre dispersée dans le POSf porteur de motifs fonctionnels.

5       -10- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que Y = H ou alcényle dans les motifs fonctionnels M' et/ou D' et/ou T' du POSf, et en ce que, après la redistribution on procède au greffage d'autres radicaux de fonctionnalisation Y<sub>1</sub> porteurs d'au moins une insaturation (de préférence éthylénique) ou d'au moins un motif Si-H, respectivement sur les motifs ≡Si-H ou ≡Si-alcényle de la résine redistribuée.

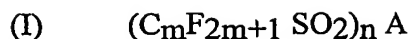
10       -11- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que l'on soumet la résine redistribuée et fonctionnalisée obtenue à au moins une autre redistribution/fonctionnalisation, à l'aide de POSf' porteurs de motifs fonctionnels.

15       -12- Système catalytique utile pour la préparation de résines polyorganosiloxanes (POS) fonctionnalisées et comprenant des motifs M: (R<sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>), Q : (SiO<sub>4/2</sub>) et M' : (Y<sub>a</sub>R<sub>3-a</sub>SiO<sub>1/2</sub>) et éventuellement D: (R<sub>2</sub>SiO<sub>2/2</sub>) et/ou D' : (RYSiO<sub>2/2</sub>) et/ou T : (RSiO<sub>3/2</sub>) et/ou T' : (YSiO<sub>3/2</sub>) avec, dans ces motifs :

- 20       - les radicaux R identiques ou différents entre eux et représentant un alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> ou un aryle en C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub> ;
- 25       - les radicaux Y étant identiques ou différents entre eux et représentant un groupement fonctionnel Y, de préférence choisi dans le groupe comprenant :
- l'hydrogène
  - un alcényle
  - 25       • un alcynyle
  - un aryle (de préférence un phényle)
  - un (alkyl)époxy
  - un éther ou un polyéther
  - un acide carboxylique
  - 30       • un amide
  - une amine
  - un halogénure
  - un alcool
  - un thiol ou tout autre dérivé soufré,

35       par redistribution de résines POS à l'aide de POS porteurs de motifs fonctionnels M' et/ou D' et/ou T', tels que définis ci-dessus, caractérisé en ce qu'il comprend :

-A- au moins un catalyseur de formule (I) suivante :



dans laquelle :

$\Delta$  m est un entier supérieur ou égal à 1 ;

$\Delta$  n est un entier égal à 1 ou 2 et A représente OH, NH<sub>2</sub> ou NH avec:

5

(i) n = 1 et A = OH

(ii) n = 1 et A = NH<sub>2</sub> ou NHR avec R radical de type SO<sub>2</sub>-Z avec Z groupement autre que C<sub>m</sub>F<sub>2m+1</sub>

(iii) n = 2 et A = NH ;

10 -B- et au moins une charge inerte non basique, de préférence choisie dans le groupe de produits comprenant : le noir de carbone, terre diatomée, un oxyde acide ou neutre (de préférence sélectionné dans le groupe comprenant : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>, MgO, silice, zéolithe et leurs mélanges) et leurs mélanges.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT 03/00888

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C08G77/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01 44349 A (GHOSEZ LEON ; BORDONE CHRISTIAN (FR); MARTINS JOSE (FR); MIGNANI GE) 21 June 2001 (2001-06-21) claims 1-10 page 4, line 36 -page 6, line 22 page 6, line 23 -page 7, line 7 ---	1
X	US 4 448 927 A (FALENDER JAMES R ET AL) 15 May 1984 (1984-05-15) claim 1 column 5, line 41 - line 57 column 6, line 13 - line 58 ---	1
A	FR 2 303 040 A (MINNESOTA MINING & MFG) 1 October 1976 (1976-10-01) claims 1-9 page 4, paragraph 4 -page 6, line 35 page 10, line 16 --- -/-	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \* & \* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 August 2003

Date of mailing of the international search report

21/08/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Depijper, R

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter Application No  
PCT/JP 03/00888

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 200 (C-431), 27 June 1987 (1987-06-27) & JP 62 020531 A (TORAY SILICONE CO LTD), 29 January 1987 (1987-01-29) abstract ---	1
A	US 4 222 952 A (VICK STEVEN C) 16 September 1980 (1980-09-16) claim 1 column 4, line 1 - line 60 ---	1
A	US 5 223 595 A (SCHOEFBERGER SILVIA ET AL) 29 June 1993 (1993-06-29) claims 1,2 column 2, line 65 -column 3, line 25 -----	1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP 03/00888

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0144349	A	21-06-2001	FR 2802540 A1	22-06-2001
			AU 2185601 A	25-06-2001
			BR 0016767 A	10-12-2002
			CA 2394266 A1	21-06-2001
			CN 1414991 T	30-04-2003
			EP 1250379 A1	23-10-2002
			WO 0144349 A1	21-06-2001
			JP 2003517072 T	20-05-2003
			US 2003109659 A1	12-06-2003
US 4448927	A	15-05-1984	AU 565015 B2	03-09-1987
			AU 2556384 A	20-09-1984
			BR 8401138 A	23-10-1984
			CA 1250071 A1	14-02-1989
			DE 3480346 D1	07-12-1989
			EP 0120645 A2	03-10-1984
			JP 1474154 C	18-01-1989
			JP 59176322 A	05-10-1984
			JP 63025018 B	24-05-1988
			KR 9204606 B1	11-06-1992
			NZ 207212 A	08-08-1986
			ZA 8401175 A	24-04-1985
FR 2303040	A	01-10-1976	US 4020043 A	26-04-1977
			CA 1091380 A1	09-12-1980
			DE 2609150 A1	30-09-1976
			FR 2303040 A1	01-10-1976
			GB 1546888 A	31-05-1979
			IT 1064112 B	18-02-1985
			JP 932795 C	14-11-1978
			JP 51112899 A	05-10-1976
			JP 53011559 B	22-04-1978
			ZA 7601160 A	23-02-1977
			SU 665810 A3	30-05-1979
			US 4167617 A	11-09-1979
JP 62020531	A	29-01-1987	NONE	
US 4222952	A	16-09-1980	AT 2438 T	15-03-1983
			CA 1165768 A1	17-04-1984
			DE 3061887 D1	17-03-1983
			EP 0021683 A1	07-01-1981
			JP 1229059 C	19-09-1984
			JP 56005827 A	21-01-1981
			JP 59004446 B	30-01-1984
US 5223595	A	29-06-1993	DE 4116014 A1	26-11-1992
			DE 59201700 D1	27-04-1995
			EP 0508490 A1	14-10-1992
			ES 2069928 T3	16-05-1995
			JP 2114348 C	06-12-1996
			JP 5132555 A	28-05-1993
			JP 7039495 B	01-05-1995

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. internationale No  
PCT/FR/03/00888

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 C08G77/08

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 C08G

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)  
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 01 44349 A (GHOSEZ LEON ;BORDONE CHRISTIAN (FR); MARTINS JOSE (FR); MIGNANI GE) 21 juin 2001 (2001-06-21) revendications 1-10 page 4, ligne 36 -page 6, ligne 22 page 6, ligne 23 -page 7, ligne 7 ---	1
X	US 4 448 927 A (FALENDER JAMES R ET AL) 15 mai 1984 (1984-05-15) revendication 1 colonne 5, ligne 41 - ligne 57 colonne 6, ligne 13 - ligne 58 ---	1
A	FR 2 303 040 A (MINNESOTA MINING & MFG) 1 octobre 1976 (1976-10-01) revendications 1-9 page 4, alinéa 4 -page 6, ligne 35 page 10, ligne 16 --- -/-	1

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*G\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

13 août 2003

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

21/08/2003

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Depijper, R



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. internationale No  
PCT/93/00888

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 200 (C-431), 27 juin 1987 (1987-06-27) & JP 62 020531 A (TORAY SILICONE CO LTD), 29 janvier 1987 (1987-01-29) abrégé ---	1
A	US 4 222 952 A (VICK STEVEN C) 16 septembre 1980 (1980-09-16) revendication 1 colonne 4, ligne 1 - ligne 60 ----	1
A	US 5 223 595 A (SCHOEFFBERGER SILVIA ET AL) 29 juin 1993 (1993-06-29) revendications 1,2 colonne 2, ligne 65 - colonne 3, ligne 25 -----	1

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No  
PCT/03/00888

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 0144349	A	21-06-2001	FR 2802540 A1	22-06-2001
			AU 2185601 A	25-06-2001
			BR 0016767 A	10-12-2002
			CA 2394266 A1	21-06-2001
			CN 1414991 T	30-04-2003
			EP 1250379 A1	23-10-2002
			WO 0144349 A1	21-06-2001
			JP 2003517072 T	20-05-2003
			US 2003109659 A1	12-06-2003
US 4448927	A	15-05-1984	AU 565015 B2	03-09-1987
			AU 2556384 A	20-09-1984
			BR 8401138 A	23-10-1984
			CA 1250071 A1	14-02-1989
			DE 3480346 D1	07-12-1989
			EP 0120645 A2	03-10-1984
			JP 1474154 C	18-01-1989
			JP 59176322 A	05-10-1984
			JP 63025018 B	24-05-1988
			KR 9204606 B1	11-06-1992
			NZ 207212 A	08-08-1986
			ZA 8401175 A	24-04-1985
FR 2303040	A	01-10-1976	US 4020043 A	26-04-1977
			CA 1091380 A1	09-12-1980
			DE 2609150 A1	30-09-1976
			FR 2303040 A1	01-10-1976
			GB 1546888 A	31-05-1979
			IT 1064112 B	18-02-1985
			JP 932795 C	14-11-1978
			JP 51112899 A	05-10-1976
			JP 53011559 B	22-04-1978
			ZA 7601160 A	23-02-1977
			SU 665810 A3	30-05-1979
			US 4167617 A	11-09-1979
JP 62020531	A	29-01-1987	AUCUN	
US 4222952	A	16-09-1980	AT 2438 T	15-03-1983
			CA 1165768 A1	17-04-1984
			DE 3061887 D1	17-03-1983
			EP 0021683 A1	07-01-1981
			JP 1229059 C	19-09-1984
			JP 56005827 A	21-01-1981
			JP 59004446 B	30-01-1984
US 5223595	A	29-06-1993	DE 4116014 A1	26-11-1992
			DE 59201700 D1	27-04-1995
			EP 0508490 A1	14-10-1992
			ES 2069928 T3	16-05-1995
			JP 2114348 C	06-12-1996
			JP 5132555 A	28-05-1993
			JP 7039495 B	01-05-1995